



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ Übersetzung der
europäischen Patentschrift

⑤ Int. Cl.⁷:
G 21 C 17/022

⑨7 EP 0 736 878 B 1

⑩ DE 696 05 837 T 2

- ⑦1 Deutsches Aktenzeichen: 696 05 837.5
⑨6 Europäisches Aktenzeichen: 96 302 020.1
⑨6 Europäischer Anmeldetag: 25. 3. 1996
⑨7 Erstveröffentlichung durch das EPA: 9. 10. 1996
④6 Veröffentlichungstag der Patentansprüche
in deutscher Übersetzung: 10. 4. 1997
⑨7 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: 29. 12. 1999
④7 Veröffentlichungstag im Patentblatt: 6. 7. 2000

- ③0 Unionspriorität:
416656 05. 04. 1995 US
⑦3 Patentinhaber:
General Electric Co., Schenectady, N.Y., US

- ⑦4 Vertreter:
Sieb, R., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 69514
Laudenbach

- ⑧4 Benannte Vertragsstaaten:
CH, DE, ES, FR, GB, LI, SE

- ⑦2 Erfinder:
Hettiarachchi, Samson (NMN), Menlo Park,
California 94025, US; Diaz, Thomas Pompilio, San
Martin, California 95046, US; Wozadlo, Gary Paul,
Los Gatos, California 95032, US

- ⑤4 Verfahren zur Risswachstumsverringering

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 696 05 837 T 2

DE 696 05 837 T 2

VERFAHREN ZUR RISSWACHSTUMSVERRINGERUNG

Diese Erfindung bezieht sich auf die Verringerung des Korrosionspotentials von Komponenten, die Wasser hoher Temperatur ausgesetzt sind. Der Begriff "Wasser hoher Temperatur", wie er hier benutzt wird, bedeutet Wasser mit einer Temperatur von etwa 150°C oder mehr oder Dampf. Wasser hoher Temperatur kann in einer Vielfalt bekannter Vorrichtungen gefunden werden, wie Wasser-Entlüftern, Kernreaktoren und dampfgetriebenen Energieanlagen.

Kernreaktoren werden für die Erzeugung elektrischer Energie, Forschung und den Antrieb eingesetzt. Ein Reaktor-Druckkessel enthält das Reaktor-Kühlmittel, d.h. Wasser, das Wärme vom Reaktorkern entfernt. Entsprechende Rohrkreisläufe tragen das erhitzte Wasser oder Dampf zu den Dampfgeneratoren oder Turbinen und tragen umgewälztes Wasser oder Speisewasser zurück zum Kessel. Betriebsdrucke und -temperaturen für den Reaktor-Druckkessel betragen etwa 7 MPa und 288°C für einen Siedewasserreaktor (SWR) und etwa 15 MPa und 320°C für einen Druckwasser-Reaktor (DWR). Die Materialien sowohl in SWRs als auch DWRs müssen verschiedenen Belastungen, Umgebungs- und Strahlungsbedingungen widerstehen.

Einige der Wasser hoher Temperatur ausgesetzten Materialien schließen Kohlenstoffstahl, Legierungsstahl, korrosionsbeständigen Stahl und Legierungen auf Nickelbasis, Cobaltbasis und Zirkoniumbasis ein. Trotz sorgfältiger Auswahl und Behandlung dieser Materialien zum Einsatz in Wasserreaktoren tritt Korrosion an den Wasser hoher Temperatur ausgesetzten Materialien auf. Diese Korrosion trägt zu einer Vielfalt von Problemen bei, z.B. Spannungskorrosionsbruch, Spaltkorrosion, Erosionskorrosion, Festkleben von Druckentlastungs-Ventilen und Ansammlung des γ -Strahlung emittierenden Co-60-Isotops.

Die Spannungsrisskorrosion (SCC) ist eine in Reaktor-Komponenten, wie in Bauteilen, Rohren, Befestigungsmitteln und Schweißstellen, die Wasser hoher Temperatur ausgesetzt sind, auftretende bekannte Erscheinung. Der Begriff "SCC", wie er hier benutzt wird, bezieht sich auf das sich durch statische oder dynamische Zugbeanspruchung in Verbindung mit Korrosion an der Risspitze ausbreitende Reißen. Die Reaktor-Komponenten sind einer Vielfalt von Spannungen ausgesetzt, die, z.B., mit Unterschieden in der Wärmeausdehnung, dem für den Behälter für das Reaktor-Kühlwasser erforderlichen Betriebsdruck und andere Quellen, wie Restspannung vom Schweißen, Kaltverformen und anderen asymmetrischen Metallbehandlungen, verbunden sind. Zusätzlich können die Wasserchemie, das Schweißen, die Rissgeometrie, Wärmebehandlung und Strahlung die Empfindlichkeit eines Metalles in einer Komponente gegen SCC erhöhen.

Es ist bekannt, dass SCC in höheren Raten stattfindet, wenn Sauerstoff im Reaktorwasser in Konzentrationen von etwa 1 bis 5 ppb oder mehr vorhanden ist. SCC wird weiter in einem hohen Strahlungsfluss erhöht, wo oxidierende Materialien, wie Sauerstoff, Wasserstoffperoxid und kurz---

lebigen Radikale, durch radiolytische Zersetzung des Reaktorwassers erzeugt werden. Solche oxidierenden Materialien erhöhen das elektrochemische Korrosionspotential (ECP) von Metallen. Die elektrochemische Korrosion wird durch ein Fließen von Elektronen von anodischen zu kathodischen Bereichen auf metallischen Oberflächen verursacht. Das ECP ist ein Maß der kinetischen Neigung zum Auftreten von Korrosions-Erscheinungen, und es ist ein grundlegender Parameter bei der Bestimmung von Raten von, z.B., der SCC, Korrosionsermüdung, Korrosionsfilm-Verdickung und allgemeiner Korrosion.

In einem SWR verursacht die Radiolyse des primären Kühlwassers im Reaktorkern die Zersetzung eines kleinen Bruchteiles des Wassers in die chemischen Produkte H_2 , H_2O_2 , O_2 und oxidierende und reduzierende Radikale. Für stationäre Betriebsbedingungen bilden sich Gleichgewichts-Konzentrationen von O_2 , H_2O_2 und H_2 sowohl im umgewälzten Wasser als auch dem zur Turbine gelangenden Dampf. Diese Konzentration von O_2 , H_2O_2 und H_2 oxidiert und führt zu Bedingungen, die die intergranulare Spannungsrisskorrosion (IGSCC) empfindlicher Baumaterialien fördern können. Ein zum Mäßigen des gegen IGSCC empfindlichen Materials angewendetes Verfahren ist die Benutzung der Wasserstoff-Wasser-Chemie (HWC), wodurch die oxidierende Natur der SWR-Umgebung zu einem reduzierenderen Zustand modifiziert wird. Diese Wirkung wird erzielt durch die Zugabe gelösten Wasserstoffes zum Reaktor-Speisewasser. Erreicht der Wasserstoff den Reaktorkessel, dann reagiert er mit den radiolytisch gebildeten oxidierenden Materialien auf Metalloberflächen unter Rückbildung von Wasser, was die Konzentration der gelösten oxidierenden Materialien im Wasser in der Nähe von Metalloberflächen verringert. Die Rate dieser Rekombinations-Reaktionen hängt von lokalen Strahlungsfeldern, Wasserströmungsraten und anderen Variablen ab.

Der injizierte Wasserstoff verringert das Niveau der oxidierenden Materialien im Wasser, wie gelösten Sauerstoffes, und verringert folglich das ECP von Metallen in Wasser. Solche Faktoren, wie Variationen der Wasserströmungsraten und der Zeit oder Intensität des Aussetzens gegenüber Neutronen- oder γ -Strahlung, führt jedoch zur Produktion oxidierender Materialien in unterschiedlichen Mengen in verschiedenen Reaktoren. Es waren daher variierende Mengen an Wasserstoff erforderlich, um das Niveau oxidierender Materialien genügend zu verringern, um das ECP unterhalb eines kritischen Potentials zu halten, das für den Schutz vor IGSCC in Wasser hoher Temperatur erforderlich ist. Der Begriff "kritisches Potential", wie er hier benutzt wird, bedeutet ein Korrosionspotential bei oder unterhalb eines Bereiches von Werten von etwa -230 bis -300 mV, bezogen auf die Standard-Wasserstoffelektrode (SHE). Die IGSCC schreitet mit einer beschleunigten Rate in Systemen fort, bei denen das ECP oberhalb des kritischen Potentials liegt und mit einer beträchtlich geringeren oder Nullrate in Systemen, bei denen das ECP unterhalb des kritischen Potentials liegt. Oxidierende Materialien, wie Sauerstoff, enthaltendes Wasser erhöht das ECP von Metallen, die dem Wasser ausgesetzt sind, auf oberhalb des kritischen Potentials, während Wasser mit wenig oder keinen vorhandenen oxidierenden Materialien zu einem ECP unterhalb des kritischen Materials führt.

Es wurde gezeigt, dass die IGSCC von korrosionsbeständigem Stahl vom Typ 304 (enthaltend 18-20% Cr, 8-10,5% Ni, 2% Mn, Rest Fe), der in SWRs benutzt wird, gemäßigt werden kann.

durch Verringern des ECP des korrosionsbeständigen Stahls auf Werte unterhalb von -230 mV (SHE). Ein wirksames Verfahren zum Lösen dieser Aufgabe ist die Benutzung der HWC. Hohe Wasserstoff-Zugaben von, z.B., etwa 200 ppb oder mehr können jedoch erforderlich sein, um das ECP unter das kritische Potential zu verringern, und solche Zugaben können aufgrund des Vorhandenseins kurzlebiger N-16-Materialien im Dampf zu einem höheren Strahlungsniveau im Abschnitt der dampfgetriebenen Turbine führen. Für die meisten SWRs führt jedoch die für die Mäßigung der IGSCC innerer Komponenten des Druckkessels erforderliche Menge der Wasserstoff-Zugabe zu einer Erhöhung der Strahlung in der Hauptdampfleitung um einen Faktor von fünf bis acht. Diese Erhöhung der Strahlung in der Hauptdampfleitung kann hohe, sogar unakzeptable Umgebungs-Dosisraten verursachen, die teure Investitionen in die Abschirmung und Kontrolle der Strahlungs-Exposition erfordern können.

Kürzliche Untersuchungen haben sich daher auf die Verwendung von Minimalmengen von Wasserstoff konzentriert, um die Nutzen der HWC bei minimaler Erhöhung der Strahlungsdosis-Raten in der Hauptdampfleitung zu erzielen.

Ein wirksames Herangehen zum Erreichen dieses Ziels besteht darin, die Legierungsoberfläche mit Palladium oder anderem Edelmetall entweder zu überziehen oder zu legieren. Eine Palladium-Dotierung hat sich als wirksam bei der Mäßigung der Risswachstumsrate in korrosionsbeständigem Stahl vom Typ 304, Legierung 182 und Legierung 600 erwiesen. Die derzeit zum Überziehen mit Platin benutzten Techniken schließen das Elektroplattieren, das stromlose Plattieren, Oxy-Brennstoff mit Hypergeschwindigkeit, Plasmaabscheidung und verwandte Hochvakuum-Techniken ein. Die Palladium-Legierung wurde unter Anwendung standardgemäßer Techniken zur Legierungsherstellung ausgeführt. Diese Arten des Herangehens sind Techniken ex-situ, da sie nicht ausgeführt werden können, während sich der Reaktor in Betrieb befindet. Auch müssen Edelmetall-Überzüge, wie solche, die durch Plasmasprühen und Oxy-Brennstoff mit Hypergeschwindigkeit aufgebracht werden, auf alle Schutz erfordernden Oberflächen aufgebracht werden, d.h., sie bieten keinen Schutz in benachbarten, nicht überzogenen Regionen.

Das kritischste Erfordernis für den Schutz von korrosionsbeständigem Stahl vom Typ 304 gegen IGSCC ist die Verringerung seines ECP auf Werte unterhalb des Schutzpotentials, d.h., -230 mV (SHE). Die Art und Weise, in der dieses Potential erreicht wird, ist unwichtig, z.B. durch Legieren, Dotieren oder irgendein anderes Verfahren. Es wurde gezeigt, dass es genügt, den Oxidfilm mit einem geeigneten Material (z.B. Pd) zu dotieren, um einen Zustand geringeren ECP in Gegenwart geringer Sauerstoffmengen zu erzielen. In späteren Arbeiten wurde bekannt, dass eine Dicke von 200-300 Å des dotierenden Elementes (Pd) genügt, um diesen Nutzen des geringeren Potentials zu verleihen. Dies ist nicht überraschend, weil das ECP eine Grenzflächen-Eigenschaft ist und daher das Modifizieren der Grenzfläche mittels eines Verfahrens, wie Dotierens, sein ECP ändern würde. Das kritische Erfordernis ist, dass das Dotierungsmittel über eine lange Zeitdauer auf der Oberfläche verbleibt, um den maximalen Nutzen aus der Dotierung zu ziehen.

Ein in der EP-A-0 671 486 gezeigtes Verfahren benutzt die Aufbringung eines Edelmetalles auf die Oberflächen korrosionsbeständigen Stahls oder anderer Metalle innerhalb eines Siedewasserreaktors durch Injizieren einer zersetzbaren Edelmetallverbindung in das Wasser hoher

Temperatur (d.h. 550°F), das sich während des Reaktorbetriebes in Kontakt mit der Metalloberfläche befindet. Als ein Ergebnis der Zersetzung der Edelmetallverbindung wird der Oxidfilm auf der Metalloberfläche mit dem Edelmetall dotiert. Die Menge des Edelmetall-Dotierungsmittels kann hoch genug sein, um eine genügende katalytische Aktivität für die H_2 - und O_2 -Rekombination zur Verringerung des ECP der Metalloberflächen zu den erforderlichen Schutzwerten zu schaffen. Dieses Herangehen der Edelmetall-Dotierung hat sich als wirksam gegen die Riss-Einleitung und als Riss-Wachstum in korrosionsbeständigem Stahl bei molaren H_2/O_2 -Verhältnissen von mehr als 2 in der Reaktor-Umgebung erwiesen. Die EP-A-0 671 486 ist Teil des Standes der Technik nach Artikel 54(3) EPC.

Zusammenfassung der Erfindung

Gemäß einem ersten Aspekt der Erfindung wird ein Verfahren zum Mäßigen bzw. Verringern der Spannungsrissskorrosion in einer Metallkomponente eines wassergekühlten Kernreaktors geschaffen, umfassend die Stufe des Injizierens einer Lösung einer Verbindung, die ein Edelmetall enthält, in das Kühlwasser, wenn keine Nuklearwärme erzeugt wird, wobei die Edelmetallverbindung die Eigenschaft hat, sich unter den Bedingungen der Reaktorstrahlung zu zersetzen und Atome des Edelmetalles freizusetzen.

Gemäß einem zweiten Aspekt der Erfindung wird ein Verfahren zum Dotieren einer oxidierten Metallkomponente mit einem Edelmetall geschaffen, umfassend die Stufen: Eintauchen der oxidierten Metallkomponente in Wasser, Hinzugeben einer Edelmetallverbindung zu dem Wasser und Aussetzen der oxidierten Metallkomponente in Wasser gegenüber elektromagnetischer Strahlung, die die Zersetzung der Edelmetallverbindung in der Nähe der oxidierten Metallkomponente einleitet.

Gemäß einem dritten Aspekt der Erfindung wird ein Verfahren zum Mäßigen der Spannungsrissskorrosion in einer Metallkomponente eines wassergekühlten Kernreaktors geschaffen, umfassend die Stufe des Injizierens einer Lösung einer ein Edelmetall enthaltenden Verbindung in das Kühlwasser, wenn das Kühlwasser eine Temperatur hat, die geringer ist als die Betriebstemperatur des Reaktors, wobei die Edelmetallverbindung die Eigenschaft hat, sich unter den Bedingungen der Reaktorstrahlung und -wärme zu zersetzen, wobei Atome des Edelmetalles freigesetzt werden.

Die vorliegende Erfindung ist somit ein alternatives Verfahren zum Aufbringen von Palladium oder anderer Edelmetalle auf Oberflächen korrosionsbeständigen Stahls oder anderer Metalle im Inneren eines Siedewasserreaktors. Das Verfahren umfasst die Stufe des Injizierens einer Lösung einer ein Edelmetall enthaltenden Verbindung in das Kühlwasser, während der Reaktor abgeschaltet ist oder während des Aufheizens mit nur der Wärme der Umwälzpumpe, d.h., ohne Kernwärme-Erzeugung. Der Begriff "Lösung", wie er hier benutzt wird, bezieht sich sowohl auf Lösungen als auch Suspensionen einer Edelmetallverbindung. Während des abgeschalteten Zustandes erreicht das Kühlwasser des Reaktors Temperaturen so tief wie 49°C (120°F) im Gegensatz zur Wassertemperatur von 288°C (550°F) während des normalen Betriebes. Die Pumpwärme kann die Wassertemperatur auf 204 bis 232°C (400-450°F) bringen. Bei diesen verringerten Temperaturen ist die Rate der thermischen Zersetzung der injizierten Edelmetallverbindung vermindert. Die

Zersetzung der Edelmetallverbindung wird aber auch durch innerhalb des Reaktors erzeugte Strahlung induziert. Im Besonderen kann die Edelmetallverbindung durch die γ -Strahlung zersetzt werden, die aus dem Brennstoffkern des Reaktors dringt. Die Zersetzung kann auch durch Strahlung von radioaktiven Isotopen im Material der durch das Edelmetall-Dotieren zu schützenden Reaktorkomponente erfolgen. Die Edelmetallverbindung zersetzt sich unter den thermischen und Strahlungs-Bedingungen des Reaktors unter Freisetzung von Atomen des Edelmetalles, die in den Oxidfilm eindringen oder sich darauf abscheiden, der auf den Komponenten aus korrosionsbeständigem Stahl und anderen Legierungen gebildet ist. Der Begriff "Atome", wie er hier benutzt wird, schließt auch Ionen des Edelmetalles ein. Die bevorzugte Verbindung zum Einsatz beim Edelmetall-Dotieren ist Palladiumacetylacetonat. Die Konzentration von Palladium im Reaktorwasser liegt vorzugsweise im Bereich von 5 bis 100 ppb. Nach der Injektion zersetzt sich Palladiumacetylacetonat und scheidet Palladium auf den verkrusteten (stark oxidierten) Oberflächen von korrosionsbeständigem Stahl und anderen Legierungen, die in das Wasser eingetaucht sind, ab. Das Palladium wird nach einem Verfahren in den Oxidfilm oder die Kruste eingebaut, bei dem die Palladium-Ionen/Atome augenscheinlich Eisen-, Nickel- und/oder Chromatome im Oxidfilm oder der Kruste ersetzen, was zu einer Palladium-Dotierung führt. Alternativ kann Palladium innerhalb oder auf der Oberfläche des Oxidfilms oder der Kruste in Form eines feinstverteilten Metalles abgeschieden werden. Es wird angenommen, dass der Oxidfilm gemischte Nickel-, Eisen- und Chromoxide enthält.

Die passiven Oxidfilme auf den Oberflächen von Baumaterialien können mit Palladium oder anderem Edelmetall unter Anwendung von entweder in-situ- oder ex-situ-Techniken dotiert oder überzogen werden. Gemäß beiden Techniken wird das Baumaterial in eine Lösung oder Suspension einer das Edelmetall enthaltenden Verbindung eingetaucht. Dann induziert man die Zersetzung der Edelmetallverbindung in der Lösung durch Aussetzen des eingetauchten Materials gegenüber elektromagnetischer Strahlung, z.B. UV- oder γ -Strahlung. Selbst bei den während des Reaktor-Ab-schaltens oder des Aufheizens mit der Wärme der Umwälzpumpe erreichten Temperaturen genügt die strahlungsinduzierte Zersetzung in Kombination mit der Wärmezersetzung, die Edelmetall-Dotierung des Oxidfilms oder der Kruste genügend zu bewerkstelligen, um das ECP an der Oxidfilm/Wasser-Grenzfläche auf unterhalb des kritischen Schwellenpotentials zu verringern, wodurch die Spannungsrisskorrosion gemäßigt bzw. verringert wird.

Kurze Beschreibung der Zeichnung

Figur 1 ist ein Diagramm, das das ECP als eine Funktion des molaren Verhältnisses von Wasserstoff zu Sauerstoff für eine Pd-dotierte Probe korrosionsbeständigen Stahls vom Typ 304, bei der das Palladium-Dotieren durch Aussetzen gegenüber UV-Strahlung bei einer Temperatur von 26°C (78°F) (♦) induziert wurde und für den Autoklaven aus korrosionsbeständigem Stahl vom Typ 304 zeigt, der keine Palladiumdotierung (●) aufwies.

Figur 2 ist eine graphische Darstellung des ECP als eine Funktion des molaren Verhältnisses von Wasserstoff zu Sauerstoff für eine Probe aus korrosionsbeständigem Stahl vom Typ 304 mit einer Oxidschicht darauf innerhalb des Reaktors, die einem Strahlungsniveau von 50 bis 60 mRad/h

ausgesetzt und danach mit 100 ppb Pd bei 93°C (200°F) für 24 h (◊) dotiert war und für eine reine Platinprobe (◆) zum Vergleich.

Figur 3 ist eine graphische Darstellung des ECP als eine Funktion des molaren Verhältnisses von Wasserstoff zu Sauerstoff für drei Pd-dotierte Proben aus korrosionsbeständigem Stahl vom Typ 304, die mit Palladium bei drei verschiedenen Temperaturen dotiert wurden: (○) 93°C (200°F); (◊) 204°C (400°F) und (●) 288°C (550°F).

Detaillierte Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen

Die vorliegende Erfindung ist eine in-situ-Technik zum Überziehen des auf Metalloberflächen von Reaktor-Komponenten gebildeten Oxidfilms mit Edelmetall, während der Reaktor abgeschaltet ist oder während des Aufheizens mit nur der Wärme der Umwälzpumpe, d.h., ohne Erzeugung von Nuklearwärme. Das Edelmetall wird in Kontakt mit der Oxidschicht gebracht durch Injizieren einer edelmetallhaltigen Verbindung in das Kühlwasser während der Reaktor abgeschaltet ist oder während des Aufheizens mit der Pumpe. Vorzugsweise wird die Edelmetallverbindung an einem Punkt stromaufwärts des Speisewasser-Einlasses injiziert.

Während die Rate der thermischen Zersetzung der Edelmetallverbindung während des Abschaltens mit Bezug auf die Zersetzungsrate bei der Betriebstemperatur des Reaktors vermindert ist, wirkt die γ - oder Neutronen-Strahlung im Reaktorkern selbst während des Abschaltens auf die Verbindung und zersetzt diese. Diese Zersetzung setzt Edelmetall-Ionen/Atome zur Abscheidung auf oder zum Einbringen in den Oxidfilm oder die Kruste auf Reaktor-Komponenten frei, die für eine ausgedehnte Zeitdauer in Betrieb standen.

Die bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung schließt die strahlungsinduzierte Palladium-Dotierung von Reaktor-Komponenten ein, die bei Umgebungstemperatur oder Aufheiz-Temperaturen unterhalb der Betriebs-Temperatur von 288°C (550°F) ausgeführt wird. Die strahlungsinduzierte Dotierung verursacht ein Abscheiden (Dotieren) der Oberflächen der Reaktor-Komponenten mit Palladium in einer Menge, die eine genügende katalytische Aktivität für die H₂- und O₂-Rekombination schafft, um das ECP von Oberflächen korrosionsbeständigen Stahls oder anderer Legierungen auf die erforderlichen Niveaus zum Schutz gegen intergranuläre Spannungsrisskorrosion zu verringern.

Die strahlungsinduzierte Palladium-Dotierung wurde mit einer Oberfläche aus korrosionsbeständigem Stahl 304 unter Anwendung von Ultraviolett (UV)-Strahlung getestet. Eine (voroxidierte) Zugprobe mit konstanter Ausdehnungsrate (CERT) aus korrosionsbeständigem Stahl Typ 304 wurde in eine gut gerührte Lösung von Palladiumacetylacetonat [Pd(CH₃COCHCOCH₃)₂] eingetaucht. Die Palladiumacetylacetonat-Lösung wurde hergestellt durch Auflösen/Suspendieren von 43 mg Palladiumacetylacetonat in 20 ml Ethanol und Verdünnen der resultierenden Mischung auf einen Liter mit entionisiertem Wasser. Die Lösung wurde kräftig gemischt, um eine gleichmäßige Verteilung der Verbindung zu erhalten. Die so hergestellte Mischung hatte einen Palladium-Gehalt von 15 mg/l (15 ppm) Palladium. Diese Vorratslösung wurde verdünnt, um eine Lösung mit 100 ppb Pd zu erhalten. Nach dem Eintauchen der CERT-Probe in die Palladiumacetylacetonat-Lösung wurde auch eine UV-Lampe in die gleiche Lösung eingetaucht, so dass der Abstand zwischen der UV-Lampe und der CERT-Probe etwa einen Zentimeter betrug. Die Temperatur der Lösung

betrug 26°C (78°F). Nach einem zehnmütigen Aussetzen einer Seite der Probe gegenüber UV-Strahlung wurde die Lampe zur anderen Seite bewegt, und diese andere Seite weitere 10 min UV-Strahlung ausgesetzt, um ein gleichmäßiges Dotieren der CERT-Probe mit Palladium zu erhalten. Nach der Strahlungs-Behandlung wurde die Probe gut mit entionisiertem Wasser gewaschen und dann bei 288°C (550°F) auf ihr ECP als eine Funktion des molaren Verhältnisses von H_2/O_2 in der getesteten hochreinen Wasserumgebung untersucht.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Figur 1 gezeigt. Das ECP der Probe sprach besser als der Autoklav aus korrosionsbeständigem Stahl vom Typ 304 ohne Palladium auf Wasserstoff an, was die Anwesenheit von Palladium auf der UV-behandelten Probe zeigt. Diese Reaktion war nicht so gut wie thermisches Dotieren bei, z.B., einer Temperatur von 288°C (550°F), wahrscheinlich wegen eines geringeren Palladium-Gehaltes auf der Oberfläche.

Die vorliegende Erfindung ist nicht auf UV-Strahlung beschränkt. Irgendeine Form elektromagnetischer Strahlung, einschließlich sichtbarem Licht und Strahlung höherer Energie, wie γ -Strahlung, sorgt erwartungsgemäß für ein Dotieren. Das Ausmaß des Dotierens hängt jedoch erwartungsgemäß von der Energie der ionisierenden Strahlung und der Bestrahlungszeit ab. Strahlung höherer Energie unterstützt das Dotieren der Oberfläche mit Palladium rascher und wirksamer. So haben, z.B., Experimente gezeigt, dass γ -Strahlung wirksam bei der Palladium-Dotierung von Oberflächen ist. Die Resultate von Ergebnissen mit γ -unterstützter Palladium-Dotierung sind in Figur 2 gezeigt.

In Figur 2 zeigt eine Kurve das ECP reinen Platins und die andere Kurve zeigt das ECP einer Probe korrosionsbeständigen Stahls vom Typ 304 (korrosionsbeständiger Stahl Typ 304/Oxidschicht bzw. Kruste/Palladium), die sich 10 Jahre lang in einem Reaktor befunden hatte. Die Probe aus korrosionsbeständigem Stahl Typ 304 hatte wegen ihres langen Eintauchens in Reaktorwasser angenommenermaßen eine wirklich repräsentative Oxidschicht (oder Kruste) einer Dicke von 1-2 μm auf ihrer Oberfläche. Nach dem Herausnehmen aus dem Reaktor wurde die oxidierte Probe aus korrosionsbeständigem Stahl vom Typ 304 in einer Heißzellen-Vorrichtung mit Palladium dotiert [100 ppb Pd bei 93°C (200°F) für 24 h].

Der Zweck dieses Tests mit γ -unterstütztem Palladiumdotieren war es, die Wirkungen von γ -Strahlung (auf die Probe aufgrund der Aktivierung) und mäßig hoher Temperatur [93°C (200°F)] auf das Palladiumdotierungs-Verfahren zu bestimmen, das zum Überziehen oder Dotieren von inneren Reaktorteilen mit Palladium oder anderem Edelmetall benutzt werden kann. Eine andere Aufgabe des Tests war es, die Wirksamkeit des Palladiumdotierens auf eine Oberfläche mit Oxidabscheidung zu bestimmen. Der Test schloss die folgenden Stufen ein.

In Stufe I wurde eine Probe von einem Überwachungskorb-Material (korrosionsbeständiger Stahl Typ 304), das sich 10 Jahre lang im mittleren Kernbereich eines Siedewasserreaktors befunden hatte, in der Erwartung abgeschnitten, dass das Material eine repräsentative Oxidschicht auf seiner Oberfläche haben würde. Die Anwesenheit des Oxids wurde bestimmt durch Analyse sowie Messen der Dicke (1-2 μm) unter Benutzung eines Raster-Elektronenmikroskops. Es wurde ein maschinelles Bearbeiten ausgeführt, um irgendein Abspalten des Oxids zu minimieren. Die Probe wur-

de geschnitten, so dass eine Minimalzahl von Schneidkanten erzeugt wurde. Die Abmessungen der Probe betrugen etwa 1 cm x 2 cm.

In Stufe II wurde ein Draht aus korrosionsbeständigem Stahl an die Probe punktgeschweißt. Das Ausmaß des für das Punktschweißen erforderlichen Reinigens wurde minimiert. Diese Probe wurde dann in 100 ml einer wässrigen Lösung von Palladiumacetylacetonat (100 ppb als Palladium) eingetaucht, die 0,01% Ethylalkohol enthielt. Die Lösung wurde gerührt und in einem mit einem Rückflusskühler ausgerüsteten Kolben während einer Dauer von etwa einem Tag auf 93°C (200°F) erhitzt. Nach dem Test wurde die Probe aus dem Kolben entfernt, gewaschen und für den ECP-Test in Stufe III bei Seite gelegt.

In Stufe III wurde die Probe von Stufe II innerhalb eines Autoklaven installiert, der an ein Umwälzströmungs-System mit hochreinem Wasser angeschlossen war. Ein ECP-Test der Probe wurde bei 288°C (550°F) bei molaren H_2/O_2 -Verhältnissen von 0,5 bis etwa 5 ausgeführt. Die gesamte Testzeit betrug eine Woche.

Die Ergebnisse dieser Experimente sind als nicht ausgefüllte Rhomben in Figur 2 aufgetragen. Diese Ergebnisse werden verglichen mit experimentellen Daten, die das ECP reinen Platins zeigen. Es können die folgenden Schlussfolgerungen aus Figur 2 gezogen werden. Erstens war das ECP der palladiumdotierten Probe aus korrosionsbeständigem Stahl Typ 304 mit Oxidüberzug bei 288°C (550°F) sehr ähnlich dem von reinem Platin. Zweitens ist eine Palladium-Dotierung auf stark oxidierten Oberflächen ausführbar, was für die Anwendung im Reaktor erwünscht ist. Drittens ist es möglich, das Palladiumdotieren bei Temperaturen von, z.B., 93°C (200°F) auszuführen, und damit unterhalb der Temperatur eines sich in Betrieb befindlichen Siedewasserreaktors, die aufgrund der hohen Strahlungsniveaus im Reaktor selbst während einer Auszeit typischerweise mindestens 288°C (550°F) beträgt.

Figur 3 zeigt den Einfluss der Temperatur der Palladium-Dotierung auf das ECP bei Abwesenheit von Strahlung. Proben aus korrosionsbeständigem Stahl Typ 304 wurden bei Temperaturen von 93°C (200°F), 204°C (400°F) und 288°C (550°F) bei verschiedenen molaren H_2/O_2 -Verhältnissen von 0 bis etwa 7,5 mit Palladium dotiert. Das bei 93°C (200°F) ausgeführte Dotieren ohne irgendeinen Strahlungs-Einfluss zeigte, dass das geringste ECP, das bei einem molaren H_2/O_2 -Verhältnis von 7 erreicht wurde, etwa -0,330 V (SHE) betrug. Die Daten in Figur 3 zeigen, dass bei Abwesenheit elektromagnetischer Strahlung das Palladiumdotieren wirksamer ist, wenn es bei höheren Temperaturen ausgeführt wird.

Im Gegensatz dazu nahm bei einem durch γ -Strahlung unterstützten Dotierungsverfahren das bei einem molaren H_2/O_2 -Verhältnis von 7 erreichte ECP, wie in Figur 2 ersichtlich, auf fast -0,460 V (SHE) ab, d.h., ein Nutzen von 160 mV bei einer sehr viel geringeren Dotierungstemperatur von 93°C (200°F). Im Besonderen wird angenommen, dass die Radioaktivität dieser oxidierten Probe zu einer Zunahme der Rate beitrug, mit der sich das Palladiumacetylacetonat im Kühlwasser während des Palladiumdotierens zersetzte. Das gute ECP der oxidierten Probe aus einem Reaktor war dem strahlungsunterstützten Palladiumdotieren der Probe zuzuschreiben.

In dem vorgenannten Experiment war die das Edelmetalldotieren unterstützende Strahlung inhärent, d.h., sie wurde durch Radioisotopen emittiert (aufgrund der Aktivierung als ein Ergebnis

des Aufenthalts im Reaktor), die in dem Material der Probe enthalten waren. Spezifisch hatte die (im Reaktor exponierte) oxidierte Probe aus korrosionsbeständigem Stahl vom Typ 304 eine inhärente Strahlungsdosis von 50 bis 60 mRad/h, weil sie über eine Dauer von 10 Jahren Reaktorwasser ausgesetzt war. Daraus ergibt sich, dass die Rate, mit der sich Palladiumacetylacetonat innerhalb eines Siedewasserreaktors zersetzt, sich aufgrund der Wirkung der durch den Brennstoffkern emittierten γ -Strahlung dramatisch erhöht. Dieser Beitrag zur Zersetzungsrate durch die elektromagnetische Strahlung gestattet auch ein Palladiumdotieren gleicher Wirkung bei relativ geringeren Dotierungs-Temperaturen.

Die aus den vorstehenden experimentellen Daten zu ziehenden hauptsächlichen Schlussfolgerungen sind Folgende: (1) γ -Strahlung unterstützt das Verfahren der Palladiumdotierung; (2) die Anwesenheit von γ -Strahlung erleichtert das Palladiumdotieren bei einer geringeren Temperatur als der Temperatur, bei der ein thermisches Dotieren ausgeführt wird (d.h., etwa 288°C (550°F)) und (3) das Palladiumdotieren von (oxidierten bzw. verkrusteten) Oberflächen im Reaktor ist möglich.

Ein deutlicher Vorteil des γ -induzierten Dotierens ist es, dass bei der Ausführung thermischen Dotierens in Kernreaktor-Anwendungen γ -Strahlung inhärent vorhanden sein würde, selbst wenn der Reaktor abgeschaltet ist, wodurch ein zusätzlicher Nutzen der strahlungsinduzierten Palladiumdotierung von Oberflächen erhältlich ist. Wenn das thermische Dotieren mit Palladium in Kernreaktoren ausgeführt wird, dann erfolgt das Dotieren aufgrund einer Kombination sowohl thermischer als auch strahlungsinduzierter Wirkungen.

Das vorgenannte Verfahren wurde zur Veranschaulichung offenbart. Variationen und Modifikationen des offenbarten Verfahrens sind dem Fachmann auf dem Gebiete der Reaktorkinetik leicht zugänglich. So können, z.B., die aufgebrachten Edelmetalle unter Anwendung dieser Technik Palladium, Platin, Ruthenium, Rhodium, Osmium, Iridium und deren Mischungen einschließen. Das Edelmetall kann in Form einer organischen oder metallorganischen Verbindung injiziert werden, um das Potential von Reaktorkomponenten zu verringern, die aus korrosionsbeständigem Stahl oder anderen Legierungen hergestellt sind, und dies selbst ohne eine Wasserstoff-Injektion. Alternativ kann das Edelmetall in Form einer anorganischen Verbindung in Verbindung mit einer Wasserstoff-Injektion injiziert werden, um das ECP an der Oberfläche von Reaktor-Komponenten zu verringern.

23.02.00

96 302 020.1

GENERAL ELECTRIC COMPANY

Patentansprüche

1. Verfahren zum Mäßigen der Spannungsrißkorrosion in einer Metallkomponente in einem wassergekühlten Kernreaktor, umfassend die Stufe des Injizierens einer Lösung einer ein Edelmetall enthaltenden Verbindung in das Kühlwasser, wenn Nuklearwärme nicht erzeugt wird, wobei die Edelmetallverbindung die Eigenschaft hat, sich unter den Bedingungen der Reaktorstrahlung zu zersetzen und Atome des Edelmetalles freizusetzen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, worin das Aussetzen der Edelmetallverbindung gegenüber γ -Strahlung die Zersetzung induziert.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, worin das Edelmetall Palladium und die Verbindung eine metallorganische Verbindung von Palladium ist.
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, worin die Metallkomponente aus korrosionsbeständigem Stahl oder einer Legierung auf Nickelbasis hergestellt ist.
5. Verfahren zum Dotieren einer oxidierten Metallkomponente mit einem Edelmetall, umfassend die Stufen:
 - Eintauchen der oxidierten Metallkomponente in Wasser;
 - Hinzugeben einer Edelmetallverbindung zu dem Wasser und
 - Aussetzen der oxidierten Metallkomponente in Wasser gegenüber elektromagnetischer Strahlung, die die Zersetzung der Edelmetallverbindung in der Nähe der oxidierten Metallkomponente induziert.
6. Verfahren nach Anspruch 5, worin die elektromagnetische Strahlung γ -Strahlung oder UV-Strahlung ist.
7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, worin das Edelmetall Palladium und die Verbindung eine metallorganische Verbindung von Palladium ist.
8. Verfahren nach Anspruch 5, 6 oder 7, worin die Metallkomponente aus korrosionsbeständigem Stahl oder einer Legierung auf Nickelbasis hergestellt ist.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 8, worin die Metallkomponente eine in das Kühlwasser eines Kernreaktors eingetauchte Komponente ist, und die Edelmetallverbindung zu diesem Kühlwasser hinzugegeben wird.
10. Verfahren zum Mäßigen der Spannungsrißkorrosion in einer Metallkomponente in einem wassergekühlten Kernreaktor, umfassend die Stufe des Injizierens einer Lösung einer ein Edelmetall enthaltenden Verbindung in das Kühlwasser, wenn dieses Kühlwasser eine geringere Temperatur als die Betriebstemperatur des Reaktors hat, wobei die Edelmetallverbindung die Eigenschaft hat, sich unter den Bedingungen der Reaktorstrahlung und -wärme unter Freisetzung von Atomen des Edelmetalles zu zersetzen.
11. Verfahren nach Anspruch 10, worin das Edelmetall Palladium ist, die Edelmetallverbindung Palladiumacetylacetonat ist, und die Metallkomponente aus korrosionsbeständigem Stahl hergestellt ist.

40302 02001

20.02.00

1/3

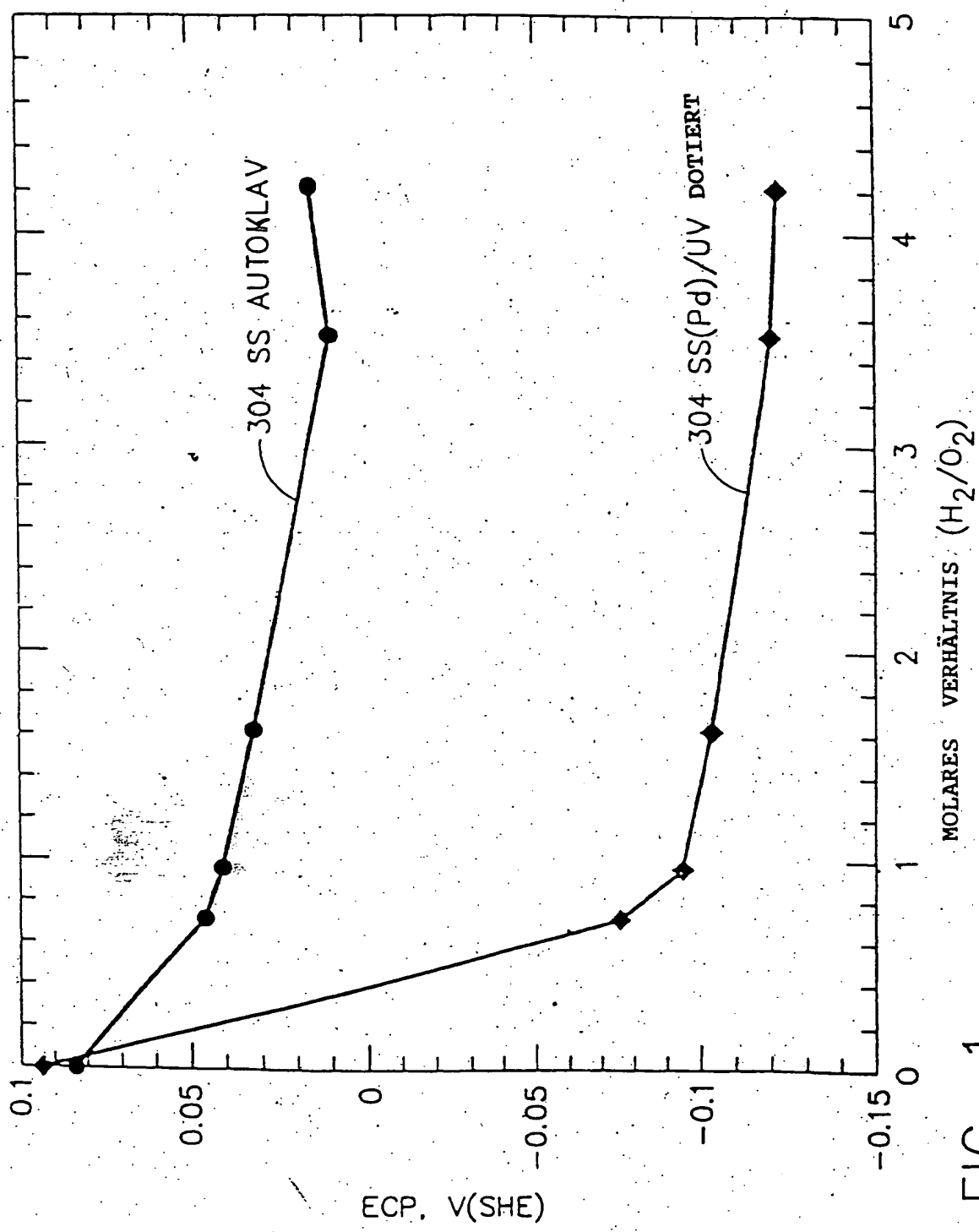


FIG. 1

23.02.00

2/3

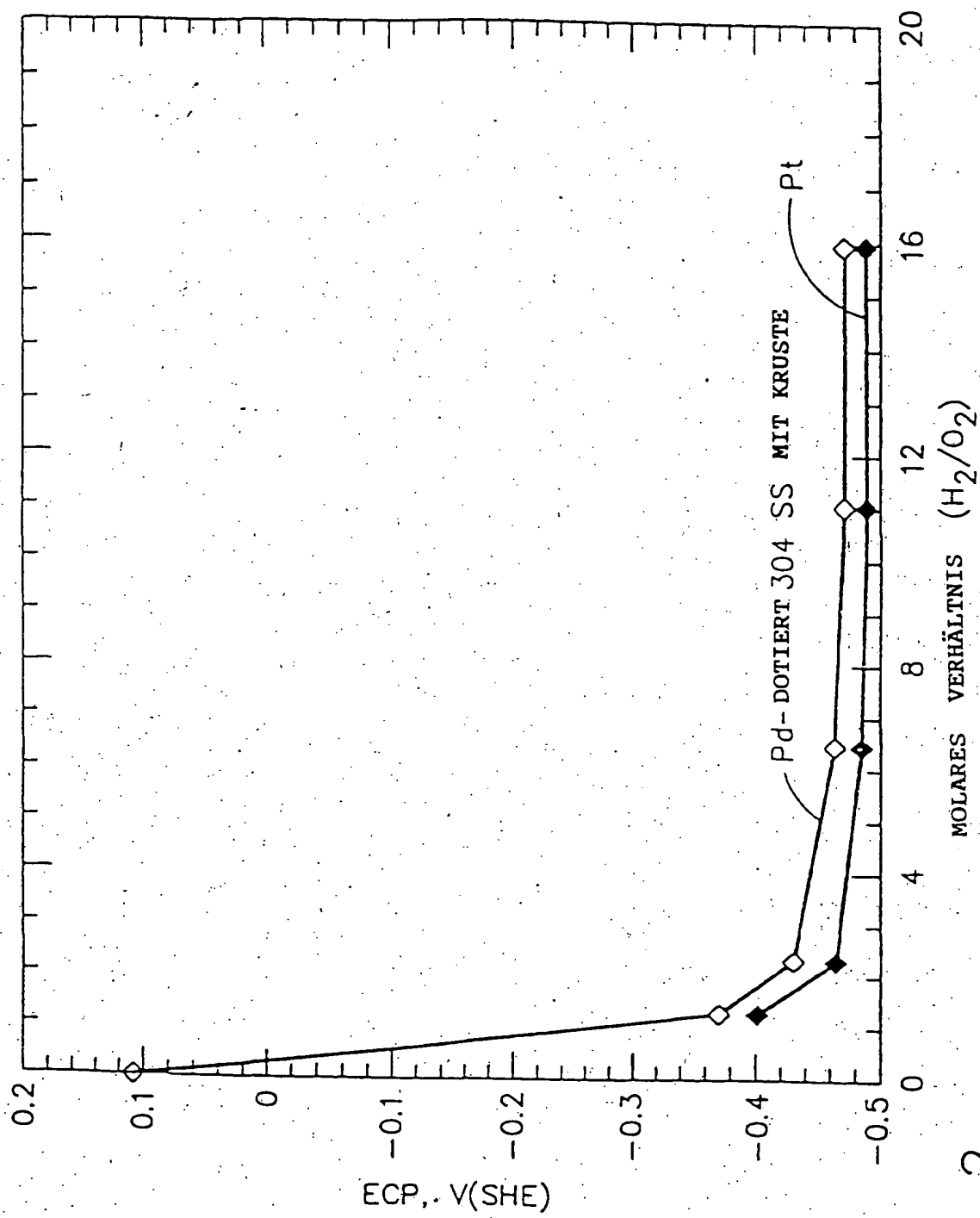


FIG. 2

23.02.00

3/3

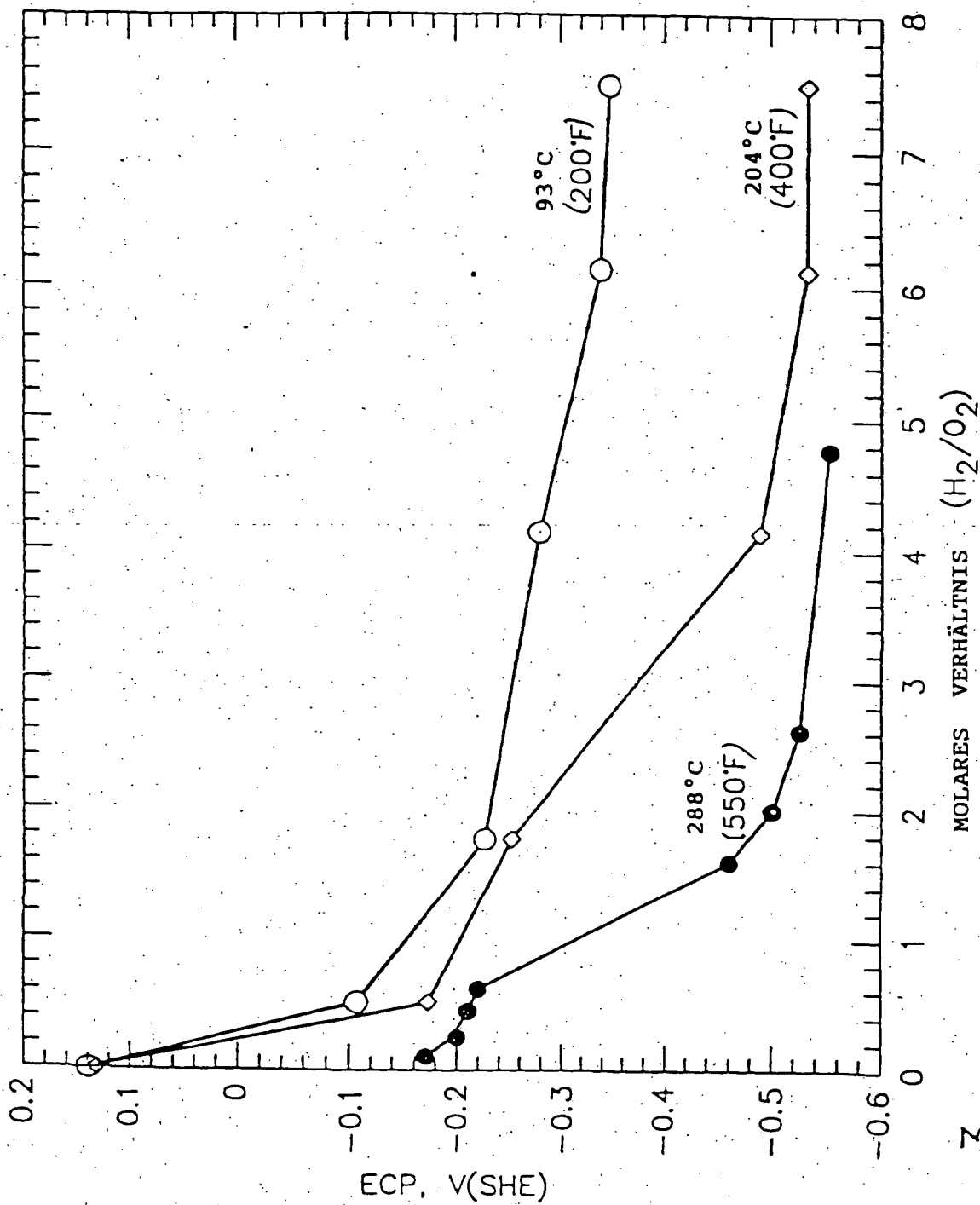


FIG. 3

THIS PAGE BLANK (USPTO)